

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PD- April 11, 1995 (19950411)
 AU- HARA MASATERU; SANO NAOKI; SAMEJIMA TOSHIYUKI; KONO ATSUSHI; SEKIYA
 MITSUNOBU; KANETANI YASUHIRO; YANO MICHIIHISA
 PA- SONY CORP [000218] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
 AN- 05-273051 -JP 93273051-
 AD- October 05, 1993 (19931005)
 IC- -6- H01L-029/786; H01L-021/20; H01L-021/205; H01L-021/324; H01L-021/336
 CL- 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 36.1 (LABOR SAVING
 DEVICES -- Industrial Robots)
 KW- R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R020 (VACUUM TECHNIQUES); R096
 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors); R097 (ELECTRONIC
 MATERIALS -- Metal Oxide Semiconductors, MOS)
 AB- PURPOSE: To manufacture a thin-film semiconductor element having high
 performance and high reliability with excellent uniformity by forming
 a clean semiconductor/insulating film interface having high quality
 and hydrogenating a semiconductor thin-film without generating a
 large change in electric conductivity.

CONSTITUTION: An a-Si:H thin-film formed onto a wafer is melted and
 recrystallized in a laser annealing chamber C(sub 3) by the
 irradiation of laser beams to form a polycrystalline Si thin-film,
 the wafer is carried into a CVD chamber C(sub 1) without exposure to
 atmospheric air, and a gate insulating film is formed onto the clean
 surface of the polycrystalline Si thin-film in the CVD chamber C(sub
 1). The a-Si:H thin-film is melted and recrystallized in the laser
 annealing chamber C(sub 3) to form the polycrystalline Si thin-film,
 and the wafer is carried into a hydrogenating chamber without
 exposure in atmospheric air, and the polycrystalline Si thin-film is
 hydrogenated by plasma in the hydrogenating chamber.

12/4/9

FN- DIALOG(R)File 347:JAPIO|
 CZ- (c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.|
 TI- LASER ANNEALING METHOD
 PN- 05-182923 -J P 5182923 A-
 PD- July 23, 1993 (19930723)
 AU- CHIYOU KOUYUU; KUSUMOTO NAOTO
 PA- SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
 AN- 03-152477 -JP 91152477-
 AD- May 28, 1991 (19910528)
 IC- -5- H01L-021/268; H01L-021/20; H01L-021/336; H01L-029/784
 CL- 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
 KW- R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass
 Conductors)
 SO- Section: E, Section No. 1455, Vol. 17, No. 599, Pg. 2, November 02,
 1993 (19931102)
 AB- PURPOSE: To provide the title laser annealing method for manufacturing
 a polycrystal silicon film having high crystallinity yet less
 dependence of laser upon the energy density in addition to excellent
 evenness.

CONSTITUTION: Within the title laser annealing method for
 crystallizing an amorphous semiconductor film by laser beams, the
 amorphous semiconductor film is annealed at the temperature lower
 than the crystallizing temperature of the amorphous semiconductor
 film before the film is irradiated with the laser beams to evaporate
 hydrogen from the amorphous semiconductor for the formation of
 unpaired bond so that the amorphous semiconductor film may be
 crystallized later by irradiating it with the laser beams.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182923

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/268	Z	8838-4M	H01L 29/78	311 Y
21/20		9171-4M		
21/336				
29/784				

審査請求 有 請求項の数1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-152477	(71)出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22)出願日	平成3年(1991)5月28日	(72)発明者	張 宏勇 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	楠本 直人 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 レーザーアニール方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】結晶性が高く、しかもレーザーのエネルギー密度に対する依存性が小さく、さらに均一性に優れた多結晶シリコン膜を得るためのレーザーアニール方法を提供する。

【構成】非晶質半導体膜をレーザー光によって結晶化する方法であって、レーザーを照射する前にその非晶質半導体膜の結晶化温度以下の温度で加熱アニールし、非晶質半導体中の水素を出すことにより不対結合手を形成させ、しかる後にレーザー光を照射することによって、非晶質半導体膜を結晶化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光を照射して非晶質半導体を結晶化させる工程であって、レーザーを照射する前に真空または不活性雰囲気中において非晶質半導体の結晶化温度以下の温度で加熱アニールし、さらに真空または不活性雰囲気中においてレーザー照射を行い前記加熱アニールされた非晶質半導体を結晶化させることを特徴とするレーザーアニール方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、絶縁ゲイト型電界効果トランジスタ等の薄膜デバイスに用いられる多結晶半導体をレーザー照射によって得るレーザーアニール方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の絶縁ゲイト型電界効果トランジスタ(TFT)等の薄膜デバイスに用いられる多結晶シリコン半導体薄膜の作製方法としては、プラズマCVD法や熱CVD法で形成されたアモルファスシリコン膜をレーザー光を照射することによって結晶化させる方法が知られている。

【0003】 一般にレーザー光を用いてアモルファスシリコン膜を結晶化させるには、出発膜であるアモルファスシリコン膜中に含まれる水素を膜より離脱させるために低エネルギー密度のレーザー光をアモルファスシリコン膜に照射し、その後に閾値エネルギー密度(シリコンが溶融するために必要な最低エネルギー密度)以上のレーザー光を照射することによって、アモルファスシリコン膜を結晶化させる工程がとられている。

【0004】 最初に低エネルギーのレーザー光を照射することによってアモルファスシリコン膜中の水素を離脱させるのは、主に以下の二つの問題を解決するためである。

【0005】 まず第1の問題とは、いきなり閾値エネルギー密度以上のエネルギー密度を有するレーザー光をアモルファスシリコン膜に照射すると、アモルファスシリコン膜中に多量に存在している水素が膜表面から急激に噴出し、膜表面の平坦性に著しい悪影響を与えてしまい、後に結晶化したこのシリコン膜表面に絶縁膜を設けた際に、このシリコン膜と絶縁膜との界面において準位が発生し、良好な界面準位が得られないという問題である。

【0006】 また第2の問題とは、アモルファスシリコン膜中に存在している多量の水素が閾値エネルギー密度以上の高エネルギー密度のレーザー光によって表面に噴出すると同時に溶融しているシリコン膜中において大きな運動エネルギーを持って運動するので、シリコンの結晶化を阻害してしまうという問題である。

【0007】 従って、従来においてはプレレーザーアニールと称する低エネルギー密度のレーザー光を照射して

膜中の水素を十分出し切ってから、結晶化のためのレーザー光を照射し、膜中の水素の結晶化における影響を極力排除していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記に述べたような従来の方法では以下に述べるような問題があった。まず、レーザー照射を2回に別けて行うために効率が悪く、大面積加工には不向きであるという問題である。

【0009】 また、一般的に良く用いられるエキシマレーザーに代表されるパルスショットのレーザーではレーザー照射の時間が短いので徹底的に水素出しを行なうのは困難であるという問題である。

【0010】 さらにまた、レーザーアニールに用いるレーザー装置にはどうしてもレーザービームの不均一性や出力の変動があるので水素出しの工程において、膜内の水素分布がどうしても不均一になってしまい、これが結晶化後の結晶粒径不均一性の原因となるという問題があった。

【0011】 本発明は上記の問題点を解決したレーザーアニール方法に関するものである。

【0012】

【発明を解決するための手段】 本発明は、レーザー光を照射して非晶質半導体を結晶化させる工程であって、レーザーを照射する前に真空または不活性雰囲気中において非晶質半導体の結晶化温度以下の温度で加熱アニールし、さらに真空または不活性雰囲気中においてレーザー照射を行い前記加熱アニールされた非晶質半導体を結晶化させることを特徴とするレーザーアニール方法である。

【0013】 レーザーとしてはエキシマレーザーが一般に用いられているが、本発明の構成がレーザーの種類を何ら限定するものではなく、どのようなレーザーを用いてもよいことはいうまでもない。

【0014】 非晶質半導体としては、一般にシリコン半導体が用いられるが他の半導体を用いてもよい。尚、本明細書の実施例においては、シリコン半導体を例にとり説明を行なう。

【0015】 真空もしくは不活性雰囲気中において、非晶質半導体をこの非晶質半導体の結晶化温度以下の温度で加熱アニールするのは、非晶質半導体の水素出しを行なうためである。しかしながら、結晶化温度以上の温度で加熱アニールを行なうと非晶質半導体が結晶化を起こしてしまい、後のレーザー照射による結晶化において十分な結晶化ができないので、結晶化温度以下の温度で加熱アニールを行なうのは重要である。

【0016】 また、真空もしくは不活性雰囲気中で加熱アニールを行なうのは、非晶質半導体表面に不要な薄膜例えば酸化膜等が成膜されてしまうことを防ぐためである。

【0017】 この非晶質半導体を結晶化温度以下の温度

でアニールすることにより膜中において均一かつ徹底的な水素出しを行なうことができるものである。このことにより半導体膜の結晶性の面内分布と結晶粒径サイズの均一性が改善され、大面積基板上に特性のそろったP-Si (多結晶) TFTを形成することが可能になる。

【0018】真空もしくは不活性雰囲気中において、結晶化のためのレーザー光を照射して非晶質半導体を結晶化させるのは、水素出しの結果生じた非晶質半導体の不對結合手(ダングリングボンド)が活性な気体である空気中の酸素や水素や窒素と結合することを防ぐためである。

【0019】本発明は、非晶質半導体中に不對結合手を多量に形成させることによって結晶化を助長させることを特徴としている。これは本発明者らが、行なった実験において明らかになった以下の実験事実に基づくものである。

【0020】すなわち、非単結晶シリコン膜の水素出しを徹底的に行なった非晶質シリコン膜に対してエキシマレーザー(KrF 248nm)を照射した結果、結晶性が著しく良くなったという実験結果に基づくものである。

【0021】非晶質シリコン膜には一般的に水素が多量に含まれており、この水素が不對結合手(ダングリングボンド)を中和している。

【0022】しかしながら、本発明者らは上記の実験事実から溶融状態における非晶質からの結晶化においては、不對結合手の存在が極めて重要であるという認識に立ち、非晶質状態において不對結合手を意図的に形成させることにより、溶融状態における瞬間的な結晶化を助長させる方法を見出したものである。

【0023】また、この際において半導体膜表面を空気に曝すことによって膜表面に酸化膜等が出来てしまうと、せっかく形成した不對結合手が中和されてしまうので前述のように真空または不活性雰囲気中においてレーザー照射による結晶化を行なうことは大変重要である。

【0024】非晶質半導体の結晶化温度以下の温度というのは、加熱アニールによって非晶質半導体が結晶化を起こし始める温度のことである。

【0025】本発明の構成において、上記の結晶化温度以下の温度でレーザー照射による結晶化前の加熱アニールを行なうのは、一度結晶化を起こしたシリコン膜に対してレーザー光を照射しても結晶性の改善が殆ど見られず、非晶質の状態ではレーザー光を照射して結晶化した膜に比べると結晶性が著しく低いという実験結果に基づくものである。

【0026】従って、非晶質半導体膜中からの水素出しをその非晶質半導体膜の結晶化温度以下の温度で行なうことは極めて重要である。しかしながら、本発明の構成においては非晶質半導体膜中からの水素出しを徹底的に行い膜中における不對結合手をできるだけ多く生成させることが極めて重要でもあるので、結晶化を起こさない

程度でなるべく高い温度で水素出しのアニールを行うのが好ましい。

【0027】加熱による水素出しは、従来行なわれていた低いエネルギー密度のレーザー光によるものと異なり水素出しが均一にかつ徹底的にできることが大きな特徴である。その結果、粒径サイズが大きくしかも粒径サイズのそろった多結晶半導体膜を得ることができる。以下に実施例を示し本発明の構成を詳細に説明する。

【0028】

10 【実施例】【実施例1】本実施例は、非晶質シリコンのレーザー結晶化(レーザー光の照射による結晶化)における水素出しのための加熱アニールの効果を実験結果に基づいて示すためのものである。

【0029】まず、下地保護膜である酸化珪素膜を1000Åの厚さに成膜したガラス基板上にプラズマCVD法によって非晶質シリコン膜(a-Si膜)を100nmの厚さに以下の条件で成膜する。

RF電力	50W
反応圧力	0.05 torr
20 反応ガス流量	H ₂ = 45 sccm
	SiH ₄ = 5 sccm
基板温度	300度

【0030】上記の試料を2種類製作した。1種類は加熱処理なし、1種類は不活性気体であるN₂雰囲気中において500度温度で1時間加熱アニールしたものである。そして両者に対して真空中において波長248nmのKrFエキシマレーザーを照射しa-Si膜の結晶化を行なった。このレーザー結晶化はレーザーのエネルギー密度を変化させてワンショットだけ行なった。

30 【0031】この際、基板は加熱せずにレーザー照射を行なったが基板温度をレーザー結晶化前の500度の加熱アニール時の温度に維持した状態のままレーザー結晶化を行なってもよい。勿論、水素出しのための加熱アニール温度は500度に限定されるものではない。

【0032】また、本実施例においては500度の温度で1時間の加熱アニールを行なったが、工程や半導体膜の種類によってこの加熱温度、加熱時間を変えることは当然である。

40 【0033】上記のごとくして作製した2種類の試料の結晶性を調べるためにラマンスペクトルを測定した。図1にはAの曲線で示されるレーザー結晶化前に500度の温度で1時間加熱アニールした試料のラマンスペクトルのピークと結晶化させる際に照射したレーザーのエネルギー密度との関係を示したグラフと、Bの曲線で示されるレーザー結晶化前に加熱アニールを行なわなかった試料のラマンスペクトルのピークと結晶化させる際に照射したレーザーのエネルギー密度との関係を示したグラフを示す。

50 【0034】図1の曲線Aを見ると、レーザー結晶化前の加熱アニールをすることによって低いレーザーのエネ

ルギー密度においても単結晶シリコンのピークである 521 cm^{-1} に近い値が出ており、良好な結晶性を示していることがわかる。一般に非晶質シリコンの膜を結晶化させた膜のラマンスペクトルのピークが単結晶シリコンのラマンスペクトルのピークである 521 cm^{-1} に近い程、この膜の結晶粒径の大きさは大きいことが知られている。このことから水素出しのための加熱アニールを行なうとより大きな結晶粒径が形成できることがわかる。

【0035】また、曲線Bより水素出しのための加熱アニールを行なわないとレーザー結晶化の際の照射レーザーのエネルギー密度に結晶性が大きく依存してしまい、しかもエネルギー密度の大きなレーザー光を照射しないと良好な結晶性が得られないことがわかる。

【0036】一般にエキシマレーザーのエネルギー密度は変動しやすく、安定性に欠けることが欠点とされているが、曲線Aのようなラマンスペクトルのピークとレーザー結晶化の際のレーザー光のエネルギー密度の関係が有る場合は、レーザーの強度に対する結晶性の依存性が少ないので、このエキシマレーザーの不安定性の影響をあまり受けなくて均一な結晶性を有した結晶膜（本実施例においては多結晶シリコン膜）を得ることができる。

【0037】しかし、曲線Bの場合、即ち水素出しのための加熱アニールを行なわない場合にはレーザー光のエネルギー密度の変動によって結晶性が不均一な多結晶膜ができてしまうことになる。

【0038】実際の作製工程において、いかに均一な特性を持ったデバイスを作製するかが大きな問題であることを考えるとこの曲線Aに示されるようにレーザー光のエネルギー密度に依存せずに安定かつ良好な結晶性を示す多結晶膜が得られるレーザー結晶化工程は有用である。

【0039】また、図1を見ると熱処理（水素出しのための加熱アニール）をした試料は曲線Aに示されているように低いエネルギー密度のレーザー光で結晶化が起こっていることがわかる。このことより水素出しのための加熱アニールを行うことにより結晶化が発生するための最低エネルギー密度（閾値エネルギー密度）が低くなっていることが結論される。

【0040】このことより本発明者らは、非晶質（アモルファス）シリコン膜中の水素出しを徹底的に行い、ダングリングボンドを多量に形成させることによって結晶化のための閾値エネルギー密度を低くできるという結論に達したものである。

【0041】（実施例2）本実施例は水素出しのための加熱アニール後に非晶質珪素半導体膜表面を大気中に曝さずに次のレーザー結晶化工程を行なうためのマルチチャンバー方式の装置に関するものである。

【0042】図2に本実施例に用いる装置の概略を示す。図面には出発膜である非晶質シリコン膜を成膜するプラズマCVD装置2、水素出しのための加熱アニール

炉3、レーザー結晶化のためのチャンバー4そして試料の搬送室である試料搬入室1、試料搬出室5を直列に配置した装置を示してある。

【0043】この図2には記載していないが各チャンバー1～5には必要に応じて活性あるいは不活性気体の導入系さらには試料の搬送系が設けられていることはいうまでもない。また、各チャンバーはターボ分子装置とロータリーポンプを直列に接続した真空排気装置を設けてあり、真空状態におけるチャンバー内の不純物濃度特に酸素濃度を極力小さくするようにした。

【0044】また、さらに不純物濃度を小さくするにはクライオポンプをさらに別に設ける方法も有効である。

【0045】図2のマルチチャンバー装置には各チャンバーを仕切るためのゲート弁6が設けられており、例えばプラズマCVD装置であるチャンバー2における反応性ガスが水素出しのための加熱アニール炉3に混入することを防いだ。

【0046】チャンバー3は水素出しを行なうための加熱アニール炉であるが、加熱は赤外線ランプ加熱装置を用いて行なった。もちろん他の加熱装置、例えばヒータによる加熱を行なう方法によってもよい。

【0047】チャンバー4はレーザーアニールを行なうためのチャンバーであるが、レーザー光の照射はチャンバー上部に設けられた石英の窓を通して外部のレーザー発生装置と光学系を通して行なうものである。

【0048】レーザービームは光学系を用いて基板の幅に合わせられ、かつ基板の搬送方向とは垂直方向に延ばされた長方形のビームを用いて、レーザー系は動かさずに試料をゆっくり搬送させることによって、試料の端から連続的に照射を行なうと効率良くアニールを行なうことができる。

【0049】この図2に示した装置を用いる場合は、真空状態を破らずに真空中において連続して試料の加熱アニールとレーザー結晶化を行なうとよい。真空状態を破らないことによって、不對結合手が中和されることがなく、そのため結晶化のための閾値エネルギーが低下しななので、レーザー結晶化工程において効率よく粒径サイズの大きな多結晶シリコン膜を形成することができる。

【0050】本実施例においては、各チャンバーを一つづつ直列に設けたものを示したが、各チャンバーでの試料の処理時間に応じてそれぞれのチャンバーを複数設け、しかも各チャンバーを直接連結するのではなく、各チャンバーに共通した試料の搬送室を設け複数の処理を時間差を利用して同時に行なうことで、生産性を上げることも可能である。

【0051】本実施例においては、プラズマCVD法よって成膜する装置を示したが、他の成膜方法であるスパッタ法や熱CVD法等を用いてもよく、さらには上記のマルチチャンバー装置に絶縁膜を成膜するための成膜装置を連結してもよく、一連の工程に必要な構成をとるこ

とができる。

【0052】

【発明の効果】本発明の構成である結晶化温度以下の温度の不活性または真空雰囲気中における加熱アニールと、その後の不活性または真空雰囲気中におけるレーザー光の照射によって、結晶性が高く、しかもレーザーのエネルギー密度に対する依存性が小さく、さらには均一性の優れた多結晶シリコン膜を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の構成をとることによって得られる多結晶半導体膜のラマンスペクトルのピークとレーザー

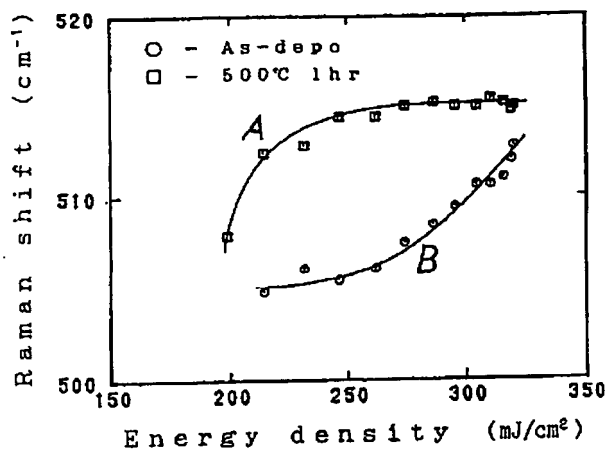
の照射エネルギー密度の関係を示す。

【図2】 実施例2において示したマルチチャンバー形式の装置を示す。

【符号の説明】

- 1・・・試料の搬入室
- 2・・・プラズマCVD装置
- 3・・・加熱アニール炉
- 4・・・レーザーアニール炉
- 5・・・試料搬出室
- 10 6・・・ゲート弁

【図1】



【図2】

